

**SOLID POLYELECTROLYTE**

**Patent number:** JP2034661  
**Publication date:** 1990-02-05  
**Inventor:** IDO SHUICHI; others: 02  
**Applicant:** YUASA BATTERY CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L71/02; C08L61/06; C08L67/02; C08L75/02;  
C08L77/00; C08L83/04; H01M6/18  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19880184222 19880722  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2034661**

**PURPOSE:** To obtain the title polyelectrolyte which can show a high ionic conductivity below room temperature and has improved mechanical strengths by adding an ionic salt to a solid composition composed of a specified crosslinked polymer and a specified polymer which are formed into an interpenetrated network.

**CONSTITUTION:** A solid composition obtained by reacting a crosslinked polymer (A) selected from among an epoxy resin, a urethane resin, a polyamide resin, a phenol resin, a urea resin and a polysiloxane resin with a polymer (B) having structural units of a random copolymer of ethylene oxide with propylene oxide (e.g., polyether diol) so as to form an interpenetrated network is doped with at most 30mol% ionic salt (e.g., LiClO<sub>4</sub>).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al  
U.S. Serial No.: Not Yet Known  
Filed: April 14, 2004  
TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE  
COMPOSITION AND METHOD...  
Exhibit 2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-34661

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月5日

C 08 L 71/02  
61/06  
67/02  
75/02  
77/00  
83/04  
H 01 M 6/18

LQE  
LMQ  
LPF  
NGJ  
LQT  
LRY

E

6944-4J  
8215-4J  
8933-4J  
7602-4J  
7038-4J  
6609-4J  
7239-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑭ 発明の名称 高分子固体電解質

⑯ 特 願 昭63-184222

⑰ 出 願 昭63(1988)7月22日

⑱ 発 明 者 井 土 秀 一 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑱ 発 明 者 野 田 智 彦 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑱ 発 明 者 井 町 宏 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑲ 出 願 人 湯浅電池株式会社 大阪府高槻市城西町6番6号

## 明 細 書

1. 発明の名称 高分子固体電解質

2. 特許請求の範囲

(1) 架橋ポリマー(1)とエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー構造単位を有するポリマー(2)がインターペネトレイトネットワークを形成し、実質的に固体である組成物で該組成物が実質的に有効なイオン伝導性を有するようにイオン性の塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

(2) 架橋ポリマー(1)がポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、ポリシロキサン系樹脂である特許請求の範囲第1項記載の高分子固体電解質。

(3) エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー構造単位を有するポリマー(2)がポリエーテルジオール又は該ポリエーテルジオールをメトキシ化したジメトキシ化ポリエーテルである特許請求の範囲第1項記載の高分子固体電解質。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電池又は他の電気化学的デバイスの材料として適する高分子固体電解質に関するものである。

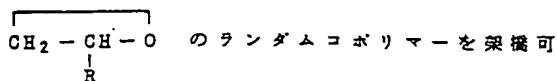
## 従来技術とその問題点

高分子固体電解質を得る方法として、第一にポリエーテルの分子量を高くして高分子化し固体にする方法、第二にポリエーテルを架橋して固体にする方法、第三に架橋ネットワークの中にポリエーテルをインターペネトレイトさせる方法が提案されている。

第一の方法は、特公昭63-3422号公報に開示されている。こゝでは、分子量が50,000以上の熱可塑性ポリエーテルが例示されているが、分子量が高くなると結晶化し易くなり、室温又は室温より低い温度でイオン伝導性が劣る欠点がある。

又、熱可塑性という点で耐熱性に問題があり、高温での機械的強度が劣る。

第二の方法は、特開昭61-83249号公報に開示されている。この場合、高分子固体電解質はエチレンオキシドと第2のモノマー単位



のランダムコポリマーを架橋可能な官能基で架橋した架橋コポリマーがイオン伝導性の塩を含んでいる固溶体であることが示されている。例えばエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーをトリイソシアネートによって架橋したポリマーの中に過塩素酸リチウムを含んだ固溶体が考えられる。この場合架橋することによって、固溶体とすることができ、機械的強度が付与される。しかしながら、本質的に金属イオンと錯形成して、イオン伝導性を示すポリエーテル主鎖の分子運動が抑制されるため、イオン伝導性はあまり良くない。

一方、米国特許4,654,279号ではインターペネトレイトネットワークポリマー電解質について開示している。該特許では、機械的支持層

構造の中へエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー構造単位を有するポリマー(2)がインターペネトレイトしているため、実質的に固体であり、高温においても機械的強度を有している。

第2にポリマー(2)の構造単位がエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーであるため、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの単独のポリマーを用いるよりは、ガラス転移温度が低く、結晶化しにくいので、高いイオン伝導性を示す。第3にポリマー(2)が架橋ポリマー(1)の網目構造の中をインターペネトレイトしているため、ポリマー(2)の結晶化が起りにくく、高いイオン伝導性を示す。第4にポリマー(2)が架橋による分子運動の抑制を受けることがないため高いイオン伝導性を示す。

本発明の架橋ポリマー(1)は、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、ポリシロキサン系樹脂又はこれらの樹脂に限定されない。しかし、熱

であるエポキシ、ポリウレタン、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどの架橋ポリマーである連続的なネットワーク層と金属塩と錯形成したポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンジイミンとそれらの混合物からなるイオン伝導層がインターペネトレイトネットワークを形成している固体電解質が示されている。この場合のイオン伝導層は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンジイミン又はそれらの混合物であるため、ガラス転移温度が高く室温又は室温より低い温度で結晶化し易くなってイオン伝導度が低くなる欠点がある。

#### 発明の目的

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、室温又は室温より低い温度で高いイオン伝導性を示し、機械的強度の大なる高分子固体電解質を提供することを目的とする。

#### 発明の構成

本発明の特徴の第1は、架橋ポリマー(1)の架

構的安定性や機械的強度の点でポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、ポリシロキサン系樹脂が適している。

本発明のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー構造単位を有するポリマー(2)は、該ランダムコポリマー構造単位がウレタン結合、尿素結合、エステル結合又はそれらとは別の結合方法によって直鎖状、側鎖状に結合したものを含む。一般的には、熱可塑性のポリエーテルであり、末端又は側鎖部に官能基を有しているか、それらの官能基が反応性を示さないように修飾されているか、もともと官能基を有しないものを含む。入手の容易さやコスト面での利点よりポリエーテルジオールか、ジメトキシ化ポリエーテルが最も適当である。インターペネトレイトネットワークを形成する方法として、一般的には架橋可能な官能基を有する単量体又はポリマー又はオリゴマーの単独又は混合物と実質的に架橋ポリマーの一部とならないポリマーを混合する。次に適当な架橋剤

との反応、又は付加反応、又は縮合反応又は電離性放射線や紫外線による反応等を利用して架橋し、架橋に関与していないポリマーを架橋の網目の中にインターペネトレイトさせる。上記方法は、一般的に実施容易な方法であるが、これに限定されない。

本発明でイオン性の塩を実質的に溶解し、イオン伝導性を示すエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーの含有率は特に限定しない。しかし、イオン性の塩の溶解の容易さと、金属イオン等の陽イオンとの錯形成の容易さから30モル%以下が良い。又、イオン性の塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、その他の金属塩が適当であるが、金属塩以外の塩であっても良い。好ましくは  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiPF}_6$  等の  $\text{Li}$  塩が良い。

#### 実施例

以下、本発明の詳細について実施例により説明する。

#### 比較例 2

過塩素酸リチウム1重量部、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが8:2の割合でランダム共重合したポリエーテルトリオール(分子量3000)10重量部、1,4-ジシアジンクロ(2,2,2)オクタン0.8重量部を混合溶解した液に、~~メチルジエー~~<sup>エチレン</sup> ジイソシアネートを~~0.3~~<sup>1.3</sup>重量部加えた均一な液をガラス板にキャストし、200 $\mu\text{m}$ の膜を得た。この膜のイオン伝導度は、~~1~~<sup>25℃で</sup> $\times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

比較例1と2は従来技術であり、実施例1は本発明の方法によるものである。本発明の高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、機械的強度が大である。

#### 発明の効果

上述した如く、本発明は室温又は室温より低い温度で高いイオン伝導性を示し、機械的強度の大なる高分子固体電解質を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

出願人 湯浅電池株式会社

#### 実施例 1.

過塩素酸リチウム1重量部、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが8:2の割合でランダム共重合したジメトキシ化ポリエーテル(分子量1000)10重量部、グリセリン0.82重量部、無水フタル酸1.98重量部を均一に混合し、ガラス板上にキャストし窒素気流中、200℃で5時間反応させ200 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この膜のイオン伝導度を複素インピーダンス法で測定した結果、25℃で $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

#### 比較例 1

過塩素酸リチウム1重量部、エチレンオキシドが100%のポリエーテルジオール(分子量1000)10重量部、液状エポキシ樹脂(分子量380)2.5重量部を均一に混合した液に、~~0.25~~<sup>25℃で</sup>ベンジルジメチルアミンを0.25重量部加えて均一に溶解した液をガラス板にキャストし、200 $\mu\text{m}$ の膜を得た。この膜のイオン伝導度は、~~8~~<sup>25℃で</sup> $\times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。